

CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP2000136312**Publication date:** 2000-05-16**Inventor:** DOI TAKAO; WATABE TAKASHI; HAYASHI
TOMOYOSHI**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- international:** C08G65/32; C08G65/336; C08K3/26; C08K9/04;
C08L71/02; C08L101/10; C08G65/00; C08K3/00;
C08K9/00; C08L71/00; C08L101/00; (IPC1-7):
C08L101/10; C08G65/336; C08K3/26; C08K9/04;
C08L71/02**- European:****Application number:** JP19980313556 19981104**Priority number(s):** JP19980313556 19981104**Report a data error here****Abstract of JP2000136312**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition improved in depth curability and developing high strengths when cured by using a specified hydrolyzable-silicon- group-containing polymer, a curing catalyst, a filler comprising precipitated and/or heavy calcium carbonates each having a specified mean particle diameter as the essential components. **SOLUTION:** This composition is a room-temperature-curable one comprising a polymer having hydrolyzable silicon groups of the formula, at least part of said polymer being a polymer having hydrolyzable groups of the formula (a is 3), a curing catalyst, and a filler comprising precipitated calcium carbonate having a mean particle diameter of 2.0 μ m or below and/or heavy calcium carbonate having a mean particle diameter of 1.0 μ m or above. Desirably, the polymer has a molecular weight of 8,000-50,000, is a polyoxyalkylene polymer (B), and has a molecular weight distribution Mw/Mn of 1.7 or below. In the formula, R1 is a 1-20C monovalent organic group; and X is OH or a hydrolyzable group. Polymer B is obtained by polymerizing a cyclic ether and introducing hydrolyzable silicon groups of the formula into the terminals of the produced polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-136312

(P2000-136312A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 L 101/10		C 0 8 L 101/10	4 J 0 0 2
C 0 8 G 65/336		C 0 8 K 3/26	4 J 0 0 5
C 0 8 K 3/26		9/04	
9/04		C 0 8 L 71/02	
C 0 8 L 71/02		C 0 8 G 65/32	Q
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号	特願平10-313556	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成10年11月4日 (1998.11.4)	(72) 発明者	土居 孝夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	渡部 崇 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	林 朋美 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

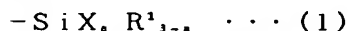
【課題】 内部硬化性に優れる室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】 加水分解性基3つがケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を有する重合体 (A)、硬化触媒

(L)、および特定の炭酸カルシウム (K) からなる室温硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、硬化触媒(L)、および平均粒径が2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムおよび／または平均粒径が1.0μm以上の重質炭酸カルシウムからなる充填剤(K)を必須成分とする室温硬化性組成物。



(式(1)中、R¹は炭素数1～20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、R¹が複数個存在するときは、それらのR¹は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【請求項2】重合体(A)の分子量が8000～50000である、請求項1記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】重合体(A)が、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)である、請求項1または2記載の室温硬化性組成物。

【請求項4】ポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量分布M_w/M_nが1.7以下である、請求項3記載の室温硬化性組成物。

【請求項5】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3または4記載の室温硬化性組成物。

【請求項6】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られる、分子量分布M_w/M_nが1.7以下であるポリオキシアルキレン重合体の末端に、式(1)で表される加水分解性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項3、4または5記載の室温硬化性組成物。

【請求項7】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項8】ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに、ポリオキシアルキレン重合体(B)中で重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有する、請求項3、4、5または6記載の室温硬化性組成物。

【請求項9】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部が、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および／または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体である、請求項7または8記載の室温

硬化性組成物。

【請求項10】重合体(A)の一部または全部が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を併有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項11】重合体(A)が、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項12】重合体(A)が、加水分解性ケイ素基として式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項1、2、3、5、6、7、8または9記載の室温硬化性組成物。

【請求項13】充填剤(K)において、平均粒径2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムの表面が有機物により処理されている、請求項1、2、3、5、6、7、8、9、10、11または12記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物がゴム弾性を有するという特徴を生かし被覆組成物・密封組成物などの用途に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーラント、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーラント、接着剤などに利用する場合好ましい特性を備えている。

【0004】そのような湿分硬化性の重合体としては、特公昭61-18582、特開平3-72527や特開平3-47825には、末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体で、伸びや柔軟性を保持するためにケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有するものや、特公昭58-10418および特公昭58-10430に記載されている、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の比較的低分子量の重合体が知られている。このような重合体は、伸びや柔軟性がシーラントなどに好ましい特性を示すものについては、常温(23℃前後)で数時間程度で硬化するのが通常の硬化速度である

が、接着剤の用途などさらに速硬化を要求される用途もある。このような場合、硬化触媒として知られる化合物を多く配合することで硬化速度を速くすることができるが、それでも限界があった。ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体は、ケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体に比較して、末端基の加水分解および架橋反応は非常に速くなるが、従来知られていた分子量が6000以下の比較的低分子の重合体では硬化体の物性に柔軟性が欠けることや、硬化性がまだ不充分であるなど欠点も多く、硬化後の物性が伸びや柔軟性に優れたうえに硬化性が非常に速い重合体およびその配合物が望まれる用途があった。

【0005】他方で、以上のような硬化性重合体は各種化合物を添加混合して配合物として使用するのが普通であるが、配合物としては、無機質充填材、有機質充填材、可塑剤、タレ止め材、硬化触媒、接着性付与剤、表面改質剤、耐候安定剤、顔料、保存安定剤など様々なものが知られている。そのようななかでも一般的に配合物のかなりの割合を無機質充填材が占めており、その選択は配合物の特性を決定する上で非常に重要である。従来知られている加水分解性のケイ素基を含有する重合体に無機質充填材を配合することは、たとえば、炭酸カルシウムについては、脂肪酸で表面処理した炭酸カルシウムや同様の表面処理をしていない、いわゆる重質炭酸カルシウムを使用する方法はすでに公知であるし、特開平59-138259、特公平6-62803では特殊な製法による立方晶炭酸カルシウムを使用する方法なども提案されているが、特にこのような充填材の選択は本発明の硬化性組成物の特性、たとえば硬化体のタレ性・作業性、硬化物の強度・伸びなどを良好なものとするためには大変重要な課題である。

【0006】以上のように、加水分解性ケイ素基を有する重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく硬化体の内部硬化性や硬化物強度を向上する組成が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の充填剤を用いることにより、硬化特性、特に内部硬化性にきわめて優れる室温硬化性組成物に関する下記の発明である。

【0008】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、該重合体の一部または全部が式(1)のaが3である加水分解性ケイ素基を有する重合体である重合体(A)、硬化触媒(L)、および平均粒径が2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムおよび/または平均粒径が1.0μm以上の重質炭酸カルシウムからなる充填剤(K)を必須成分とする室温硬化性組成物。

【0009】 $-SiX_nR^{1'}_{3-n}$ 、・・・(1)

(式(1)中、 $R^{1'}$ は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1、2または3を示す。ただし、 $R^{1'}$ が複数個存在するときは、それらの $R^{1'}$ は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときは、それらのXは同じでも異なってもよい。)

【0010】(重合体(A))本発明において、重合体(A)の主鎖としては、ポリオキシアルキレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどが挙げられるが、本質的に主鎖がポリオキシアルキレンからなることが特に好ましい。以下、重合体(A)のうち主鎖がポリオキシアルキレンである重合体(以下、ポリオキシアルキレン重合体(B)という)について代表して説明する。

【0011】(ポリオキシアルキレン重合体(B))式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)は、たとえば特開平3-47825、特開平3-72527、特開平3-79627などに提案されている。ポリオキシアルキレン重合体(B)は以下に述べるように、官能基を有するポリオキシアルキレン重合体を原料とし、その末端に有機基を介してまたは介さずして加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0012】原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテルなどを反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などが使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物などのアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0013】本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量8000~50000の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。したがってアルカリ触媒などを用いて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン重合体に塩化メチレンなどの多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。

【0014】また、特に重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)の比 M_w/M_n が1.7以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましく、 M_w/M_n は1.6以下であることがさらに好ましく、 M_w/M_n は1.5以下であることが特に好ましい。

【0015】本発明の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)はこのようなポリオキシ

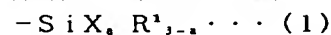
アルキレン重合体を原料としてさらに末端基を変性して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。原料ポリオキシアルキレン重合体の M_n/M_0 が小さいほど、それを原料として得られるポリオキシアルキレン重合体(B)を硬化させた場合、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく高強度となり、かつ重合体の粘度が低くなり作業性に優れる。このようなポリオキシアルキレン重合体のなかでは特に複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤の存在下、アルキレンオキシドを重合させて得られるものが特に好ましく、そのようなアルキレンオキシド重合体の末端を変性して加水分解性ケイ素基としたものが最も好ましい。

【0016】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グリム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)などが好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグリムが特に好ましい。アルコールとしてはトブタノールが好ましい。

【0017】原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましい。硬化物特性として柔軟性を大きくしたい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2または3が特に好ましい。良好な接着性や硬化性を得る場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は3~8が特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。

【0018】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2~6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

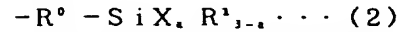
【0019】該ポリオキシアルキレン重合体(B)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。



(式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、aは1、2または3である。ただし、 R^1 が複数個存在するときはそれらの R^1 は同じでも異なってもよく、Xが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。)

【0020】式(1)で表される加水分解性ケイ素基

は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(B)は式(2)で表される基を有することが好ましい。



(式(2)中、 R^0 は2価の有機基、 R^1 、X、aは上記に同じ。)

【0021】式(1)、(2)中 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などである。 R^1 が複数個存在するときはそれらの R^1 は同じでも異なってもよい。

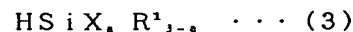
【0022】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。

【0023】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはブロベニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときはそれらのXは同じでも異なってもよい。

【0024】aは1、2または3である。重合体1分子中の加水分解性ケイ素基の数は1~8が好ましく、2~6が特に好ましい。

【0025】原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は特に限定されないが、たとえば以下の(イ)~(ニ)の方法で導入できる。

【0026】(イ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



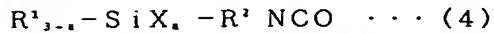
(式(3)中、 R^1 、X、aは前記に同じ。)

【0027】オレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。アルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用できる。

【0028】また、ヒドロシリル化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用で

きる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、ヒドロシリル化合物を反応させる反応は、30～150℃、好ましくは60～120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

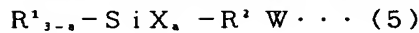
【0029】(ロ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(4)で表される化合物を反応させる方法。



(式(4)中、 R^1 、 X 、 a は前記に同じ。 R^2 は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

【0030】上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃の温度で数時間行うことが好ましい。

【0031】(ハ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(5)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



(式(5)中、 R^1 、 R^2 、 X 、 a は前記に同じ。 W は水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基。)

【0032】(ニ) 水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、 W がメルカプト基である式(5)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0033】 W がメルカプト基である式(5)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメチルメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、などが挙げられる。

【0034】上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、 t -アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げられる。また上記反応は20～200℃、好ましくは50～150℃で数時間～数十時間行うことが好ましい。

【0035】(主鎖がポリオキシアルキレン重合体以外である場合) 重合体(A)の主鎖が、ポリエステル、ポリカーボネートの場合、それぞれ水酸基末端のポリエス

テル、水酸基末端のポリカーボネートを原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0036】主鎖がポリオレフィンの場合、ポリブタジエンポリオールや水添ポリブタジエンポリオールなどの水酸基末端のポリオレフィンを原料としてポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。また、1, 4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤とし三塩化ホウ素を触媒としイソブチレンを重合させた後、脱塩化水素反応させて製造した、末端にイソプロペニル基を有するイソブチレン系重合体を原料として、ポリオキシアルキレン重合体(B)と同様の製法で製造できる。

【0037】(式(1)中の a が3である加水分解性ケイ素基) 本発明における重合体(A)は一部または全部が「式(1)中の a が3である加水分解性ケイ素基」(以下、「加水分解性ケイ素基(E)」という)を有する重合体であることを要する。

【0038】「加水分解性ケイ素基(E)」としては、式(1)中の X が炭素数4以下のアルコキシ基である基、すなわち、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基が特に好ましい。トリアルコキシシリル基を有する重合体は非常に反応性が高く、特に初期の硬化速度が非常に速い。

【0039】通常、式(1)で表される加水分解性ケイ素基における加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し($-SiX + H_2O \rightarrow -SiOH + HX$ で表されるシラノール基発生反応)、さらに生じたシラノール基どうしが縮合、またはシラノール基と加水分解性ケイ素基を縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)によって進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進むと考えられる。トリアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基またはジアルキルアルコキシシリル基と比較して、シラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組成物は、短時間で十分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有すると考えられる。

【0040】またトリアルコキシシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基よりもシラノール基発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がシラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。したがって、「加水分解性ケイ素基(E)」としてはトリメトキシシリル基であることが最も好ましい。また、重合体(A)中の、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中におけ

る加水分解性ケイ素基(E)の割合は、用途、必要とする特性などに応じて変えうる。

【0041】重合体(A)が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(E)のみを有する重合体である場合、すなわち、重合体(A)における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%(すなわち80~100%)が加水分解性ケイ素基(E)である場合には、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至る硬化性が特に優れた室温硬化性組成物が得られる。この場合、式(1)で表される加水分解性ケイ素基(E)の90~100%、特に95~100%が、加水分解性ケイ素基(E)であることが好ましい。

【0042】また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる室温硬化性組成物が得られる。

【0043】この場合、重合体(A)における、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(E)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させるとともにシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供できる。また加水分解性ケイ素基(E)の割合が50~80%のときは、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を充分に確保できかつ飛躍的に硬化性を改善できる。

【0044】また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(E)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。炭素数4以下のアルコキシ基を有するジアルコキシアルキルシリル基であることが特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。

【0045】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(E)が混在した、重合体(A)を得る方法には、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)があり、(ホ)、(ヘ)の方法を併用してもよい。

(ホ)重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および加水分解性ケイ素基(E)を併有する重合体を使用する。

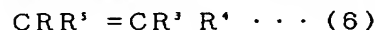
(ヘ)重合体(A)として、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)および加水分解性ケイ素基(E)を有する重合体(A)の両方を使用する。

【0046】本発明における重合体(A)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できるが、重合体(A)の分子量は8000~50000であることが好ましい。

【0047】柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には、分子量8000~50000の重合体が好ましい。分子量は、8000~25000であることが特に好ましく、12000~20000であることが最も好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には、分子量8000~30000の重合体が好ましい。8000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。分子量は8000~20000であることがより好ましく、12000~20000であることが特に好ましい。

【0048】(重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D))重合体(A)を必須成分とする、室温硬化性組成物は硬化性に優れる。本発明においては、重合体(A)のうち、ポリオキシアルキレン重合体(B)を使用する場合は、ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を含有することが好ましい。重合体(D)を含有することにより、硬化反応の初期段階における接着性付与の効果、すなわち、接着強度を発現するまでの時間がきわめて短くなる効果が得られる。

【0049】重合性不飽和基含有単量体(C)の代表的なものとしては、たとえば下記式(6)で示される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。



(式中、R、R³、R⁴、R⁵はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基である。)

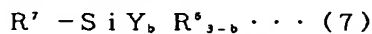
【0050】R、R⁵における有機基としては炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが好ましい。R、R³はそれぞれ水素原子であることがより好ましい。R³、R⁴における有機基は炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、シアノ基含有基、アルケニル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、ビリジル基、グリシジルオキシ基またはグリシジルオキシカルボニル基であることが好ましい。R³は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~10の1価の置換または非置換の炭化水素基であることが特に好ましい。

【0051】重合性不飽和基含有単量体(C)の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどのアクリル酸、メタクリル酸またはそのエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアクリル系単量体；アクリロニトリル、2, 4

ーシアノブテン-1などのシアノ基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；ブタジエン、イソプレン、クロロブレンなどのジエン系単量体；ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのグリシジル基含有単量体；およびこれら以外のオレフィン、不飽和エステル類、ハロゲン化オレフィン、ビニルエーテルなどが挙げられる。

【0052】重合性不飽和基含有単量体(C)は1種のみを使用してもよく2種以上を併用してもよい。シアノ基含有単量体、グリシジル基含有単量体またはスチレン系単量体を用いた場合、特にアクリロニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートまたはスチレンを用いた場合には、さらに優れた接着性や機械物性を発現しうるので好ましい。また、特に硬化後にゴム弾性を要する場合には、アクリル酸エステルを用いるのが好ましい。

【0053】重合性不飽和基含有単量体(C)として式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を使用できる。このような加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては特に下記式(7)で表される化合物が好ましい。



(式(7)中、R'は重合性不飽和基を有する1価の有機基であり、R^bは炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Yは水酸基または加水分解性基であり、nは1、2または3である。ただし、R^bが複数個存在するときはそれらのR^bは同じでも異なってもよく、Yが複数個存在するときはそれらのYは同じでも異なってもよい。)

【0054】加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体としては、加水分解性ケイ素基を有するビニル単量体、加水分解性ケイ素基を有するアクリル単量体などが挙げられる。具体的には下記のもの挙げられ、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0055】ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシランなどのビニルシラン類、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのアクリロイルオキシシラン類、メタクリロ

イルオキシシラン類など。

【0056】これらの他にも、たとえばケイ素原子を2~30個有するポリシロキサン化合物であって炭素-炭素2重結合および加水分解性基と結合したケイ素原子を併有する化合物も加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体として使用できる。

【0057】上記の加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。加水分解性ケイ素基を有する重合性単量体を用いる場合、この単量体は重合性不飽和基含有単量体(C)100重量部中、0.01~20重量部用いるのが好ましい。

【0058】重合性不飽和基含有単量体(C)の一部または全部は、重合性不飽和基を有し、かつ、グリシジル基および/または式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する単量体であることが好ましい。

【0059】(重合体組成物)ポリオキシアルキレン重合体(B)が、さらに重合体(D)を含有する場合、ポリオキシアルキレン重合体(B)と重合体(D)とからなる重合体組成物は、以下に示す(ト)~(ル)の方法で製造できる。

【0060】(ト)ポリオキシアルキレン重合体(B)とあらかじめ重合性不飽和基含有単量体(C)を重合して得られる重合体(D)を混合する方法。

(チ)ポリオキシアルキレン重合体(B)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行う方法。

(リ)不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、重合体(F)中の残存する不飽和基を式(1)で表される加水分解性ケイ素基に変換する方法。変換方法は不飽和基に式(3)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法が好ましい。

(ヌ)ポリオキシアルキレン重合体(B)の前駆体中において重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、前駆体をポリオキシアルキレン重合体(B)に変換する方法。

(ル)溶剤または希釈剤の存在下で重合性不飽和基含有単量体(C)の重合を行った後、ポリオキシアルキレン重合体(B)と混合し、必要に応じて次いで溶剤または希釈剤を留去する方法。

【0061】溶剤は、重合性不飽和基含有単量体(C)の種類に応じて適宜選択しうる。希釈剤としては不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体(F)が好ましい。重合の際、溶剤または希釈剤中に不飽和基を含有するポリオキシアルキレン重合体(F)を存在させることもできる。

【0062】重合性不飽和基含有単量体(C)重合の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって重合させてもよい。重合開始剤、重合温

度、重合時間などについては、前記(二)で述べたのと同様である。

【0063】本発明において重合体(D)を用いる場合は、重量比でポリオキシアルキレン重合体(B)/重合体(D)が100/1~1/300となる範囲で使用されることが好ましい。100/1~1/100、さらに100/1~1/10の範囲で使用されるのが、作業性などの点で特に好ましい。

【0064】重合体(D)は、ポリオキシアルキレン重合体(B)中に、微粒子状に均一に分散していてもまた均一に溶解していてもよい。組成物の粘度や作業性を考慮した場合には微粒子状に均一に分散していることが好ましい。

【0065】本発明では重合体を硬化させるために硬化触媒(L)が必須である。硬化触媒(L)を使用しない場合、加水分解性ケイ素基の架橋反応の反応速度が充分でない。

【0066】硬化触媒の使用量としては、重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計に対し、0.001~10重量%の範囲で使用するのがよく、0.01~5重量%使用するのが特に好ましい。硬化触媒(L)としては、下記の化合物が挙げられる。

【0067】チタン酸アルキルエステル、有機ケイ素チタン酸塩、およびジブチルスズジラウレートなどのような各種金属のカルボン酸の塩、アセチルアセトナート錯体、アセト酢酸エステル錯体、各種の酸および塩基物質が使用できる。具体的には、2-エチルヘキサン酸スズ、2-エチルヘキサン酸鉛やジアルキルスズジカルボン酸塩、ジブチルスズビスアセチルアセトナートなどの金属塩、有機アミン、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートなどのようなアミン塩、などが挙げられる。これらの触媒は単独でまたは併用して使用できる。

【0068】本発明においては、充填剤(K)として特定の炭酸カルシウムを用いることにより特に引張接着性の強度や伸び特性を向上させることができる。本発明では、平均粒径が2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムおよび平均粒径が1.0μm以上の重質炭酸カルシウムから選ばれる炭酸カルシウムを充填剤(K)として用いる。

【0069】本発明で使用される平均粒径が2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムは、たとえば核剤として微細立方炭酸カルシウムを添加混合した水酸化カルシウムの懸濁液を炭酸ガス気流中に噴霧するか、充填塔など他の反応形式によって該懸濁液を炭酸ガスとを速やかに効率よく高頻度に接触反応させることにより、この核剤の上に結晶を順次成長させて製造できる。沈降炭酸カルシウムとしては、平均粒径0.05~1.0μmの易分散性立方炭酸カルシウムが好ましい。

【0070】本発明の目的、すなわちシーラントや接着剤などの硬化物の引張物性を向上させる(高伸び、高強

度)ためには、平均粒径が2.0μm以下の沈降炭酸カルシウムは有機物により表面処理されていることがさらに望ましい。

【0071】表面処理剤に用いる有機物としては、たとえば高級脂肪酸系有機物、樹脂酸系有機物、芳香族カルボン酸エステル、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0072】具体的には、高級脂肪酸系有機物としてたとえばステアリン酸ナトリウムのような炭素数が10個以上の高級脂肪酸系のアルカリ金属塩；樹脂酸系有機物としてたとえばアビエチン酸、ネオアビエチン酸、d-ビマル酸、i-d-ビマル酸、ポドカルブ酸、安息香酸、ケイ皮酸など；芳香族カルボン酸エステルとしてたとえばフタル酸のオクチルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどとのエステル、ナフト酸の低級アルコールエステル、ロジン酸の低級アルコールエステルおよび芳香族ジカルボン酸またはロジン酸のマレイン酸付加物のような芳香族ポリカルボン酸の部分エステル化物または異種アルコールエステル化物など；また陰イオン界面活性剤としてたとえばドデシル硫酸ナトリウムのような硫酸エステル型またはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸型の陰イオン界面活性剤が挙げられる。

【0073】これらの表面処理剤に用いる有機物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。たとえば、高級脂肪酸系有機物と樹脂酸系有機物とを、それらの総量が炭酸カルシウム100重量部に対し0.2~4重量部の範囲となるように吸着させたもの、また、硫酸エステル型またはスルホン酸型の陰イオン界面活性剤と芳香族カルボン酸のエステルとを後者10重量部に対し前者5~20重量部の割合で添加できる。本発明においては、特に陰イオン系界面活性剤を単独または他の有機物と併用して使用するのが好ましい。

【0074】平均粒径が1.0μm以上の重質炭酸カルシウムとしては粗晶質石灰石を回転衝撃式粉碎機で微粉碎した後空気分級機で分級する乾式法、またはフレットミル、振動ミルなど水系で微粉碎し分級精製する湿式法で製造したものをを用いる。

【0075】これら沈降炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムはそれぞれ単独で使用しても効果があるが、併用によりさらにその効果を高めうる。軽微性炭酸カルシウムと称される紡錘形の炭酸カルシウムを併用することもできる。

【0076】充填剤(K)は、重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計に対し、1.0~300重量%使用することが好ましく、30~200重量%使用することがより好ましい。10重量%未満では、得られる組成物のチクトロビク性が不充分であり、また硬化後の引張物性の改善効果も不充分である。300重量

%超では、引張物性が著しく低下する。

【0077】その他の公知の充填剤も併用できる。充填剤の使用量は重合体(A)に対して50~800重量%が好ましい。50~250重量%がより好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0078】フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスバルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体状充填剤、石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー、テトロン(登録商標)ファイバーなどの繊維状充填剤。

【0079】(室温硬化性組成物)本発明の室温硬化性組成物は、下記の添加剤を含むことも可能である。以下、添加剤について説明する。

【0080】(可塑剤)可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0.001~1000重量部が好ましい。可塑剤の具体例としては以下のものが挙げられる。

【0081】フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル。ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。ポリオキシプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレンなどのスチレン系のオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエンなどのオリゴマー類などの高分子可塑剤。

【0082】(接着性付与剤)さらに接着性を改良する目的で接着性付与剤が用いられる。これらの接着性付与剤としては(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類などのシランカップリング剤が挙げられる。

【0083】(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0084】アミノ基含有シラン類としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0085】メルカプト基含有シラン類としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。

【0086】エポキシ基含有シラン類としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0087】カルボキシル基含有シラン類としては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0088】また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類の反応物、メルカプト基含有シラン類どうしの反応物などが挙げられる。これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温~150℃の温度範囲で1~8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0089】上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。シランカップリング剤の使用量は重合体(A)または重合体(A)と重合体(D)の合計100重量部に対して0~30重量部が好ましい。

【0090】接着性付与剤として、エポキシ樹脂を添加してもよい。また必要に応じてさらにエポキシ樹脂硬化剤を併用してもよい。本発明の組成物に添加しうるエポキシ樹脂としては、一般のエポキシ樹脂が挙げられる。

具体的には以下のものが例示できる。使用量は重合体 (A) または重合体 (A) と重合体 (D) の合計 100 重量部に対して 0~100 重量部が好ましい。

【0091】ビスフェノール A-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノール F-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラブプロモビスフェノール A-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A-ブプロビレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-ジグリシジロキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジリアニリン、N,N-ジグリシジルー-オートルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物などの一般に使用されているエポキシ樹脂やエポキシ基を含有するビニル系重合体など。

【0092】また本発明の組成物に上記エポキシ樹脂の硬化剤 (または硬化触媒) を併用してもよい。このような硬化剤としては一般に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤が挙げられる。具体的には以下のものが例示できる。使用量はエポキシ樹脂に対して 0.1~300 重量部が好ましい。

【0093】トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールなどのアミン類またはそれらの塩類、またはケチミン化合物などのブロックアミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ピロメリット酸無水物などのカルボン酸無水物、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類、エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも 1 個有するポリアルキレンオキシド系重合体 (末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコールなど)、末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基などで修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体などの液状末端官能基含有重合体など。

【0094】(溶剤) また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。溶剤の使用量は重合体 (A) または重合体 (A) と重合体 (D) の合計 100 重量部に対して 0.001~500 重量部が好ましい。

【0095】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数 1~10 のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコールなどが特に好ましい。

【0096】(脱水剤) また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の使用量は重合体 (A) または重合体 (A) と重合体 (D) の合計 100 重量部に対して 0.001~30 重量部が好ましい。

【0097】具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどのオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物などを使用しうる。ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランがコスト、効果の点から特に好ましい。

【0098】(チキソ性付与剤) また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミドなどが用いられる。

【0099】(老化防止剤) また、老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。

【0100】(その他) また塗料の密着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。空気酸化硬化性化合物の使用量は重合体 (A) または重合体 (A) と重合体 (D) の合計 100 重量部に対して 0.001~50 重量部、光硬化性化合物の使用量は重合体 (A) または重合体 (A) と重合体 (D) の合計 100 重量部に対して

0.001~50重量部が好ましい。

【0101】このような空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油などに代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5~8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらには該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性、ボイル油変性など）などが挙げられる。光硬化性化合物としては、多官能アクリレート類が通常用いられる。その他、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が挙げられる。

【0102】また意匠性を持たせる目的で着色した有機樹脂微粒子を含有させて天然石のような外観にするような手法も知られている。

【0103】本発明の室温硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の充分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0104】

【実施例】製造例1~24で製造した重合体（P1~P24）を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお、部とは重量部を示す。製造例1~14において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。 M_n/M_0 はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はポリオキシアルキレンポリオールを用いて作成した。製造例15~18においては、分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した。検量線はポリスチレンを用いて作成した。

【0105】（製造例1）グリセリンを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させた。水酸基価換算分子量17000、かつ $M_n/M_0=1.3$ のポリプロピレンオキシドにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリプロピレンオキシドの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、アリル基末端ポリプロピレンオキシドを得た（これを重合体U1とする。）。残存する水酸基を水酸基価の測定法で分析したところ0.01ミリモル/gであった。重合体U1に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2個のトリメトキシシリル基を有する重合体P1を得た。

【0106】（製造例2）プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触

媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_n/M_0=1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P2を得た。

【0107】（製造例3）ソルビトールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量15000、かつ $M_n/M_0=1.3$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た（残存する水酸基は0.01ミリモル/g）。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均3.9個のトリメトキシシリル基を有する重合体P3を得た。

【0108】（製造例4）製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランとトリメトキシシランとをモル比にして30対70の割合に混合した混合物を白金触媒の存在下反応させ、末端に平均0.6個のメチルジメトキシシリル基と平均1.4個のトリメトキシシリル基を併有する重合体P4を得た。

【0109】（製造例5）製造例1で製造した重合体U1に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2,2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリルを用いて反応させ、末端に平均2個のトリメトキシシリル基を有する重合体P5を得た。

【0110】（製造例6）グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量17000、かつ $M_n/M_0=1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを得た後、精製した。これにイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い末端をトリメトキシシリル基に変換して、末端に平均2個のトリメトキシシリル基を有する分子量18000の重合体P6を得た。

【0111】（製造例7）製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体P7を得た。

【0112】（製造例8）製造例7においてヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランの代わりにメチルジエトキシシランを使用する以外は製造例7と同様に行い、重合体P7の代わりに末端に平均2個のメチルジエトキシシリル基を有する重合体P8を得た。

【0113】（製造例9）プロピレングリコールを開始

剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.3個のメチルジメトキシシリル基を有する重合体P9を得た。

【0114】(製造例10)プロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテート・グライム錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量7000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリプロピレンオキシドを用い、製造例1と同様の方法で末端にアシル基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は0.01ミリモル/g)。この反応物に対しヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P10を得た。

【0115】(製造例11)水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレングリコールにナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アリルを反応させた。未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド($M_w/M_n = 1.9$)を得た(残存する水酸基は0.01ミリモル/g)。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する分子量7000の重合体P11を得た。

【0116】(製造例12)水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量6000、かつ $M_w/M_n = 1.9$ のポリオキシプロピレングリコールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシドを得た(残存する水酸基は0.01ミリモル/g)。これにヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する重合体P12を得た。

【0117】(製造例13)製造例1で製造した重合体U1に対し、ヒドロシリル化合物であるトリメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端に平均2個のトリメトキシシリル基を有する重合体P13を得た。

【0118】(製造例14)製造例1と同様のアシル基末端ポリプロピレンオキシドのアシル基末端のうち、約60%にあたる量を白金触媒存在下にトリメトキシシランと反応させて末端に平均1.2個のトリメトキシシリル

基を有する重合体P14を得た。

【0119】(実施例1~19および比較例1~4)P1~P14のうち、表1~3に示す重合体100部に対し、添加剤として表1~3に示す沈降炭酸カルシウム、表1~3に示す重質炭酸カルシウム、表1~3に示す可塑剤、表1~3に示すシラン化合物1.5部および、表1~3に示すチキソ性付加剤3部、紫外線吸収剤(チバ・スペシャリティーケミカルズ、チヌビン327)1部、表1~3に示すヒンダードアミン系光安定剤1部、表1~3に示す酸化防止剤1部、空気硬化性化合物として桐油5部、光硬化性化合物としてアロニクスM309(東亜合成化学工業製)3部、表1~3に示す硬化触媒、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン1部を添加して、均一な混合物とした。得られた組成物について下記の試験を行った。

【0120】また、実施例19は、表中に示したように2種の重合体の等量混合物を重合体として使用して試験を行った。結果を表1~3に示す。なお、表1~3中の記号は次を示す。ただし、「なし」はその添加剤を入れないことを示す。また添加剤の具体的内容は下記のとおりである。

【0121】(沈降炭酸カルシウム)

NL:平均粒径0.15 μ mの脂肪酸表面処理立方晶沈降炭酸カルシウム(竹原化学工業製ネオライトSP T)。

(重質炭酸カルシウム)

SL15:平均粒径2.0 μ mの重質炭酸カルシウム(竹原化学工業製サンライトSL-1500)。

SL7:平均粒径4.5 μ mの重質炭酸カルシウム(竹原化学工業製SL-700)。

【0122】(可塑剤)

DINP:フタル酸ジイソノニルアルコールの25部、

DOP:フタル酸ジ-エチルヘキシルの25部、

EPS:3,4-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ-エチルヘキシルエステル(サンソサイザーEPS)の25部、

ALP:分子量10000のポリオキシプロピレングリコール末端アリルエーテル化物の50部。

【0123】(シラン化合物)

TMP:トリメチロールプロパンのトリストリメチルシリルエーテルの1.5部、

NS:N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメチルシランの1.5部。

(チキソ性付与剤)

DS3:楠本化成工業製ディスバロン305、

DS6:楠本化成工業製ディスバロン6500。

【0124】(ヒンダードアミン系光安定剤)

LS:三共製サノールLS765、

LA:旭電化工業製アデカスタブLA67、

LAP:旭電化工業製アデカスタブLA63P、

10

20

30

40

50

TV：チバ・スペシャリティケミカルズ、チヌビン144。

(酸化防止剤)

IR：チバ・スペシャリティケミカルズ製イルガノックス245、

SP：大内新興化学製ノクラックSP。

【0125】(空気硬化性化合物)

KY：桐油の5部。

(光硬化性物質)

M：東亜合成化学工業製アロニクスM309の3部。

(硬化触媒)

ST/LA：オクチル酸スズ/ラウリルアミンの3/1(重量比)の混合物の2部、

DBA：ジブチルスズビスアセチルアセトナートの2部。

(脱水剤)

VS：ビニルトリメトキシシランの1部。

【0126】(重合体の末端基)

TM：トリメチルシリル基、DM：メチルジメトキシシリル基、TE：トリエトキシシリル基、DE：メチルジメトキシシリル基。以下、同様。

【0127】<硬化速度：針入度(cm)>直径4cmの円筒形のカップ中に4cmの厚みになるように硬化性組成物を流し込み、20℃で65%湿度の雰囲気下に6時間放置した。その後JIS K2530に準拠した針入度計を用い、アスファルト用1.25gの針を使用して表面から深さ方向への硬化の様子をみた。すなわち鉛直方向上方から下方への5秒間の針の進入度(針入度、単位：cm)を測定した。針入度が大きい方が表面からの硬化が進んでいないことを表している。

【0128】<50%引っ張り応力：M50(N/cm²)>上記組成物を用いJIS A1439に準拠して、被着体としてアルミニウムを使用して接着プライマーを使用して試験体を作製し、50%引っ張り応力を測定した。

【0129】<スランプ性>JIS A1439の縦形試験法に準拠してmm単位で測定した。スランプが小さいほうが好ましい。

【0130】<作業性>実際の使用時に問題となる作業性について、いわゆる、へら切れ性が良い方が好ましいとされているため、実際に配合物の取り扱いのしやすさを官能評価した。配合物をへらで取り扱った際にへら切れ性がよく、糸ひきがほとんどない場合○、へら切れ性がやや悪く、糸ひきも若干ある場合△、へら切れ性が悪く、糸ひきが大きい場合×とした。

【0131】(製造例15)特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基

を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてトリクロロシランを90℃12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端に平均1.2個のトリメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P15を得た。

【0132】(製造例16)特開平1-170681に記載された方法に基づき1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンを開始剤として三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンを重合させた後脱塩化水素して製造した両末端に約92%の割合でイソプロペニル基を有する分子量が約5000のイソブチレン系重合体に塩化白金酸を触媒としてメチルジクロロシランを90℃12時間で反応させ、さらにオルトギ酸メチルとメタノールを反応させることで末端に平均1.2個のメチルジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン系重合体P16を得た。

【0133】(製造例17)末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(ポリテールHA、三菱化学製)の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを反応させて、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P17を得た。

【0134】(製造例18)末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(ポリテールHA、三菱化学製)の末端水酸基に対して90モル%の3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを反応させて、末端に平均1.3個のメチルジメトキシシリル基を有する水添ポリブタジエン重合体P18を得た。

【0135】(実施例20~23および比較例5~7)重合体P15~P18のうち、表4に示す重合体100部に対し、表4に示す沈降炭酸カルシウム、表4に示す重質炭酸カルシウム、炭化水素系高沸点溶剤(日本石油化学製ハイゾール)75部、硫酸ナトリウム水和物5部、タレ止め剤1部、硬化触媒としてオクチル酸スズ2部とラウリルアミン0.7部の混合物、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(チヌビン327)1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤(チヌビン144)1部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(イルガノックス245)1部、桐油5部、およびカーボンブラック2部を添加して、均一な混合物とし、実施例1~19に示したのと同様の試験を行った。

【0136】また、実施例22および実施例23は、表中に示したように2種の重合体の等量混合物を重合体として使用して試験を行った。結果を表4に示す。なお、表4中の記号は次を示す。ただし、「なし」はその添加剤を入れないことを示す。

【0137】(沈降炭酸カルシウム)NL：平均粒径0.15μmの脂肪酸表面処理立方晶沈降炭酸カルシウム(竹原化学工業製ネオライトSPT)。

(重質炭酸カルシウム) SL15:平均粒径2.0 μ mの重質炭酸カルシウム(竹原化学工業製サンライトSL-1500)。

【0138】(製造例19)重合体P1の100gを撪拌基付きの反応器に入れて100℃に加熱し、そこへ滴下ロートから、アクリロニトリル15gとスチレン15gおよび2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gの溶液を撪拌しながら3時間かけて添加した。さらに2時間100℃で加熱撪拌を続けてから、減圧下に脱揮操作を行い、白濁状の重合体混合物P19を得た。

【0139】(製造例20)原料を重合体P1(トリメトキシシリル基末端)の代わりに重合体P7(メチルジメトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例18と同様にして重合体混合物P20を製造した。

【0140】(製造例21)重合体P1の50gおよび重合体P7の50gを撪拌機付きの反応器にいれ、トルエン50gを加えて希釈した。この混合物を100℃に加熱し、アクリロニトリル20g、スチレン20g、グリシジルメタクリレート5g、および3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン2gに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3gを溶解した溶液を3時間かけて撪拌下滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100℃で3時間加熱撪拌した。得られた混合物から100℃減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P21を得た。

【0141】(製造例22)原料を重合体P1とP7の混合物に代えて重合体P7(メチルジメトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例20と同様にして白濁状の重合体混合物P22を製造した。

【0142】(製造例23)重合体P13の100gを撪拌機付きの反応器にいれた。これを100℃に加熱し、スチレン5g、メタクリル酸メチル10g、メタクリル酸ブチル7g、メタクリル酸オクタデシル2g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン1

8g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5gを溶解した溶液を3時間かけて撪拌下滴下した。滴下終了後さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gのトルエン溶液を30分かけて滴下した後、100℃で3時間加熱撪拌した。得られた混合物から100℃減圧下でトルエンを留去して、白濁状の重合体混合物P23を得た。

【0143】(製造例24)原料を重合体P13に代えて重合体P8(メチルジエトキシシリル基末端)を使用すること以外は、製造例22と同様にして重合体P24を製造した。

【0144】(実施例24~26および比較例8~11)重合体19~24のうち、表5に示す重合体100部に対し、脂肪酸表面処理立方晶沈降炭酸カルシウム50部、重質炭酸カルシウム(50部、チキソ性付与剤3部、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン2部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(チヌビン327)1部、3級ヒンダードアミン系光安定剤(チヌビン144)1部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(イルガノックス245)1部を添加して均一に混合し、さらに硬化触媒としてジブチルスズビスアセチルアセトナート2部を添加して、均一に混合し硬化性組成物を得た。

【0145】得られた組成物について、実施例1~23に示したのと同様の試験を行った。結果を表5に示す。なお、表5中の記号は次を示す。ただし、「なし」はその添加剤を入れないことを示す。

【0146】(沈降炭酸カルシウム)NL:平均粒径0.15 μ mの脂肪酸表面処理立方晶沈降炭酸カルシウム(竹原化学工業製ネオライトSPT)。

(重質炭酸カルシウム)SL15:平均粒径2.0 μ mの重質炭酸カルシウム(竹原化学工業製サンライトSL-1500)。

【0147】

【表1】

	実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	実施 例6	実施 例7	実施 例8
重合体	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
末端基	TM	TM	TM	TM	TM	TM	TM	TM
脂肪酸処理 炭酸カルシ ウム	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)
重質炭酸カ ルシウム	SL15 (75部)	SL15 (75部)	SL7 (75部)	SL7 (75部)	SL15 (75部)	SL15 (75部)	SL7 (75部)	SL7 (75部)
可塑剤	DIN P/E PS	DIN P/E PS	DOP /EP S	DIN P/E PS	ALP	DIN P	ALP	ALP
シラン化合 物1	TMP	TMP	TMP	TMP	TMP	NS	NS	NS
脱水剤	なし	なし	なし	なし	なし	VS	VS	VS
チキソ性付 与剤	DS3	DS3	DS3	DS3	DS3	DS6	DS6	DS6
光安定剤	LS	LA	LA	LAP	TV	TV	TV	TV
酸化防止剤	IR	SP	IR	IR	IR	IR	SP	SP
空気硬化性 物質	KY	KY	KY	KY	KY	KY	KY	なし
硬化触媒	ST/ LA	ST/ LA	ST/ LA	ST/ LA	ST/ LA	DBA	DBA	DBA
針入度	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
M50	17	17	16	17	22	25	28	28
作業性	○	○	○	○	○	○	○	○
スランプ性	0	0	0	0	0	0	0	0

【0148】

* * 【表2】

	実施 例9	実施 例10	実施 例11	実施 例12	実施 例13	実施 例14	実施 例15	実施 例16
重合体	P2	P3	P4	P5	P6	P10	P11	P12
末端基	TM	TM	TM /DM	TM	TM	TM	TM	TM
脂肪酸処理 炭酸カルシ ウム	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)	NL (75部)
重質炭酸カ ルシウム	SL15 (75部)	SL7 (75部)	SL15 (75部)	SL7 (75部)	SL15 (75部)	SL15 (75部)	SL15 (75部)	SL7 (75部)
可塑剤	DIN P/E PS	ALP	DIN P/E PS	ALP	DIN P/E PS	DIN P/E PS	DIN P/E PS	ALP
シラン化合 物1	TMP	NS	TMP	NS	TMP	TMP	TMP	NS
脱水剤	なし	VS	なし	VS	なし	なし	なし	VS
チキソ性付 与剤	DS3	DS6	DS3	DS6	DS3	DS3	DS3	DS6
光安定剤	LS	TV	LS	TV	LS	LS	LS	TV
酸化防止剤	IR	IR	IR	IR	IR	IR	IR	IR
空気硬化性 物質	KY	なし	KY	なし	KY	KY	KY	なし
硬化触媒	ST/ LA	DBA	ST/ LA	DBA	ST/ LA	ST/ LA	ST/ LA	DBA
針入度	0.5	0.5	0.8	0.5	0.5	0.8	0.5	0.5
M50	14	35	14	23	16	13	14	32
作業性	○	○	○	○	○	○	○	○
スランプ性	0	0	1	0	0	2	2	2

【0149】

【表3】

	実施 例 17	実施 例 18	実施 例 19	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4
重合体	P 13	P 14	P 1 /P 7	P 1	P 7	P 8	P 9
末端基	TE	TM	TM /DM	TM	DM	DE	DM
脂肪酸処理 炭酸カルシウム	NL (75 部)	NL (75 部)	NL (75 部)	なし	NL (75 部)	NL (75 部)	NL (75 部)
重質炭酸カルシウム	SL 7 (75 部)	SL 7 (75 部)	SL 15 (75 部)	なし	SL 7 (75 部)	SL 15 (75 部)	SL 7 (75 部)
可塑剤	ALP	なし	D I N P / E P S	D I N P / E P S	D O P / E P S	D I N P	ALP
シラン化合物 I	NS	NS	TMP	TMP	TMP	NS	NS
脱水剤	VS	VS	なし	なし	なし	VS	VS
チキソ性付与剤	DS 6	DS 6	DS 3	DS 3	DS 3	DS 6	DS 6
光安定剤	TV	TV	LS	LS	LA	TV	TV
酸化防止剤	IR	IR	IR	IR	IR	IR	SP
空気硬化性物質	なし	なし	KY	KY	KY	KY	KY
硬化触媒	DBA	DBA	ST / L A	ST / L A	ST / L A	DBA	DBA
針入度	1	0.8	0.8	0.5	2.5	3	3
M 50	26	13	15	20	13	25	22
作業性	○	○	○	×	○	○	○
スランプ性	2	1	0	1	2	3	4

【0150】

* * 【表4】

	実施 例 20	実施 例 21	実施 例 22	実施 例 23	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7
重合体	P 15	P 17	P 15 /P 16	P 17 /P 18	P 15	P 16	P 18
末端基	TM	TM	TM /DM	TM /DM	TM	DM	DM
脂肪酸処理 炭酸カルシウム	NL (100 部)	なし	NL (100 部)	NL (100 部)	なし	NL (100 部)	NL (100 部)
重質炭酸カルシウム	なし	SL 15 (150 部)	SL 15 (50 部)	SL 15 (50 部)	なし	SL 15 (50 部)	SL 15 (50 部)
針入度	0.5	0.5	1.5	1.5	0.5	3.3	3.2
M 50	25	22	19	17	22	14	23
作業性	○	○	○	○	×	○	○
スランプ性	0	0	1	1	0	1	1

【0151】

※ ※ 【表5】

	実施 例 24	実施 例 25	実施 例 26	比較 例 8	比較 例 9	比較 例 10	比較 例 11
重合体	P 19	P 21	P 23	P 19	P 20	P 22	P 24
末端基	TM	TM /DM	TE	TM	DM	DM	DE
脂肪酸処理 炭酸カルシウム	NL (50 部)	NL (50 部)	NL (50 部)	なし	NL (50 部)	NL (50 部)	NL (50 部)
重質炭酸カルシウム	SL 15 (50 部)	SL 15 (50 部)	SL 15 (50 部)	なし	SL 15 (50 部)	SL 15 (50 部)	SL 15 (100 部)
針入度	0.5	0.5	1	0.5	1.8	2	4
M 50	38	33	36	36	25	27	24
作業性	○	○	○	×	○	○	○
スランプ性	0	0	1	0	1	1	1

【0152】

物は内部硬化性にきわめて優れるという特徴を有する。

【発明の効果】以上示したように、本発明の硬化性組成 50

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA031 B8001 CF001 CG001
CH021 CH031 CH051 DE237
EE046 EH036 EN006 EN096
EZ006 EZ046 FB087 FD017
FD156 GJ01 GJ02
4J005 AA04 AA08 AA12 B804 BD08